#### 正有

① 特許 出頭 公開 日本国称群庁 ( ] b ) 平2-233758 @公開特許公報(A)

> C 08 L 71/12 Øint. Cl.

厅内整理番号 7921-4J 707

多公開 平成2年(1990)9月17日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全19頁)

建燃化複合材料 の発明の名称

M 平1—53939 M 平1(1989)3月8日

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工媒体 式会社内 丗 照 牤 钸 晋 (1)

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株 式会社内 霜 넊  $\blacksquare$ ÷ 雷 器

大阪府大阪市北区复島浜1丁目2番6号 旭化成工築株式会社 独 弁理士 野崎 ィィ 田 匮 8 基準として (a)成分が98~40盟国部、 (b)成分が 2~60重量部、(c)成分が1~50重量船、(d)成 分が 0.1~20重量部であることを特徴とする肌燃 **化被合材料。** 

岳

(式中、mは1または2の盤数であり、リ 0. -(-1. -H)

1) 硬化性質型化低性固定体を重なったのの成る関係

2. 特別協夫の範囲

1. 発用の名称

化性ポリフェニレンエーテル質盤であって、次式

で定数されるアリル型および/またはプロパルギ 九数の平均包数串が 0.1モル%以上 100モル%以

下である硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂、

(a)下記一般式 (I)から実質的に構成される疑

化複合材料であって、核難燃化倒脂粗成物が、

0

(1)

(ここで、 $R_1$  .  $R_2$  .  $R_3$  および $R_4$  は各々独 であり、 $R_1 \sim R_4$  の少なくとも1つは水素以外 であり、かつ $R_1 \sim R_4$  は周一でも異なっていて 立に水煮原子、アリル塩またはプロパルギル盐 もない。)

質であり、IIが1のときQ。は水素原子を表わし、 で表わされる単位を含むポリフェニレンエーテル mが2のときQ、は一分子中に2個のフェノール 性水散基を持ち、フェノール性水散基のオルト位

ニルエーテル、および(d) アンチモン系駐艦助剤

を含有しており (a) と(b) との和 100燈量節を

(b) トリアリルイソシアヌレートおよび/また はトリアリルシアヌレート(c) デカプロモジフェ

フェニル型の全モル数

 $\times 100(5)$ 

アリル基および/または プロパルギル基の全モル数

2) 試燃化樹脂組成物硬化体と難燃化基材とから成 れたQを奏わし、Q′と結合した2つのポリフェ およびパラ位に壁合不苛性な置換基を有する2百 アリル基および/またはブロパルギル基で置換さ ニレンエーテル数は同じでも異なっていてもよ 能性フェノール化合物の残器のおよび/または、

- メチルフェノール、@2,6-ジメチルフェノール、 チモン飛動艦助剤を含存しており、かつ(iii)熱 分解ガスクロマトグラフィーによる分析で、①2 **@2,4-シメチルフェノール、@2,4,6-トリメチル** 成物硬化体が、 (1)クロロホルム非勧出性ポリフ ェニレンエーテル樹脂とクロロホルム抽出性ポリ フェニレンエーテル樹脂和成物とからなり、かつ (ii) テカプロモジフェニルエーテルおよびアン トおよび/またはトリアリルシアヌレートが熱分 る硬化難燃化複合材料であって、装置燃化樹脂組 フェノール、および®トリアリルイソシアヌレー 群虫政物として生成し、かりにたら⑥~⑤のパー ク回位比が次の不容式を強たし、

 $\{\text{CLT}, R_1, R_2, R_3 \ \text{Във СП}_4 \ \text{иВ СМ}_4$ 立に水煮原子、アリル基またはプロパルギル基で あり、 $R_1 \sim R_4$  の少なくとも1つは水煮以外で あり、かつ $R_1\sim R_4$  は周一でも異なっていても よい。)

硬化類燃化複合材料と金属箔とから成る樹屋体で クロロホルム麹出性ポリフェニレンエーテル観覧 チルフェノール、@2.4-ガメチルフェノール、@ 3) 低燃化的脂组成物硬化体と基材とが複合された あって、級質数化銀脂組成物酸化体が、 (1)クロ ロホルム非勧出性ポリフェニレンエーテル観覧と **租成物とから成り、かつ (Ii) デカプロモジフェ** ニルエーテルおよびアンチモン系質燃助剤を合有 しており、かつ分解ガスクロマトグラフィーによ る分析で、①2・メチルフェノール、②2.6-ツメ 2,4.8-トリメチルフェノール、およびのトリアリ

(1) + (2) + (3) + (4)(2) 0.05≨

特間平2-233758 (2)

(ここで(1), (2), (3), (4)および (5) 以それぞれ配分解成分回,②、⑤、⑥およ びのに応囚する熱分解ガスクロマトグラムのピー ク面値を表わす。) かつ(iv)気硬化雌燃化数合材料をクロロホルム により23℃で12時間処理することによって得られ **西相成物の量が数程燃化街临組成物硬化体を製**取 として0.01質量%以上10億量%以下であり、かつ るクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル概 (v)核クロロホルム始出性ポリフェニレンエーテ **ル哲暦組成物が次の一般式(Ⅱ)で表わされる**単 またはトリアリルシアヌレートを含むことを特徴 位および、トリアリルイソシアヌレートおよび/

とする無数化複合材料。

れの⊕~⑮のパーク価値式が次の不够式を強むし、 カイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシ アヌレートが熱分解生成物として生成し、かつこ

(1) + (2) + (3) + (4)(2) 0.0555 -

(ここで(1), (2), (3), (4)および (5) はそれぞれ熱分解成分団、②、⑤、⑥むよ び低に最因する熱分解ガスクロマトグラムのピー 100 \$ 40

かつ(iv)数根醛体をクロロホルムにより23Tで12 数量燃化倒脂组成物硬化体を懸体として0.01盟假 %以上10與個%以下であり、かつ (v)扱クロロホ アム智出なポリフェニアンエーテル安慰的政権が 次の一般式(1)で表わされる単位および、トリ アリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリ 甘出性ポリフェニレンエーテル倒断無反他の風が 時間処理することによって知られるクロロホルム ク面積を表わす。)

分野における実装方法の小型化、高密度化への指

角は着しいものがあり、それに伴って対対の向か もより優れた耐熱性、寸核安定性、電気特性、難 燃性が要求されつつある。例えばプリント配線型 板としては、ሲ米からフェノール質略やエボキツ 街⑮などの熱級化性樹鴎を基材とした絹彅り樹圀 仮が問いられてきた。これらは各種の位能をバラ

近年、通信用、民生用、産業用等の電子機器の

(無米の技術)

(ここで、 $R_1$  ,  $R_2$  ,  $R_3$  および $R_4$  は各々牧 立に水素原子、アリル芸またはプロパルギル基で あり、 $R_1\sim R_4$ の少なくとも1つは水素以外で あり、かつ $R_1 \sim R_4$  は周一でも異なっていても よい。)

ンスよく有するものの、電気特性、特に高周設備

この函鑑を解決する新しい材料としてポリフェニ レンエーテルが近年注目をあび桐張り積層仮への

域での群田特性が思いという欠点を持っている。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

は、優化性でかつ離燃性のポリフェニレンエー 本発的は、最低化複合材料に関し、より詳しく テル的昭和成物と基材とからなる複合材料に関

ポリフェニレンエーテルは微微的特色と臨気的 特性に優れたエンジニアリングプラスチックであ り、函熱性も比較的商い。しかしながらプリント 基仮材料として利用しようとした場合、極めて **高いハンダ耐燃性が要求されるため、ポリフェニ** レンエーテル本来の激烈性では決して十分とは合

**応用が試みられている。** 

られる役化難燃化複合材料、並びに誘硬化難燃化 さらに本発明は、難燃化複合材料を硬化して抑 数合材料と金属箔とから成る段圏体に関する。 ポリマーを空気中に放置すると、2、3通風で破 化して使用不能となる。

> えない。即ち、ポリフェニレンエーテルは 200℃ 以上の高四に帰されると変形を応こし、関核的数 度の箸しい低下や、樹園表面に回路用として形成 された朝笛の剣觚を引き起こす。またボリフェニ レンエーテルは、数、アルカリ、紫木に対しては 強い低近性を有するものの芳香族故化水滸化合物 やハロゲン貿扱政化木森化合物に対する抵抗性が

共型合体が開示されている。この共動合体は、分 形性の改良方法として米国特許第3422062 号にお 化体の引張り強度は、実施例7に示されるように 米国特許第3281393 母および周3422062 号には **ルフェノールまたは2,6-ジアリルフェノールとの** 子母は高いものの溶器温度が硬化温度よりも高い ため態成形を行うことは不可能である。かかる成 (低級電事、低級電圧後)を扱うだけでなく、耐 熱性、散数品性の低下にもつながる。またこの原 58/2/点と値めて低い値であり、実用に耐えうる 2,6-シメチルフェノールと2-アリル-6-メチ いては多盤の可型剤の併用が試みられているが、 これはポリフェニレンエーテルの優れた駅電特性 ものとは貫い難い

ポリフェニレンエーテルの耐熱性と耐漿品性を

極めて強く、これらの語数に語解する。

テルの関中に果様性の官能基を導入しさらに硬化

改善する方弦の一つとして、ポリフェニレンエー

る方法が見なされているが、今のところ湖足すべ

させて硬化ポリフェニレンエーテルどして利用す

は、2.6-ジメチルフェノールの型合体を用いて該 ボリフェニレンエーテルが弱示されている。これ 一方米国特許第4634742 号には、ヒニル基置換 位合体のメチル基をピニル題に敷拠するか、また

> Polymer Science 路、第49巻、 267頁(1961)に加 示している。しかしながら、これらの単独質合で は低分子量体のみしか得られず、しかも得られた

Kurianらは、硬化性のポリフェニレンエーテル

お野块枯れむられていない。

として、2-アリル-6-メチルフェノールまた 42.6-ジアリルフェノールの重合体をJournal of

**代を持つことを見い出した(特額取62 - 224146号、** 四62-224147号、同62-269459号、同62-269460 らは先にプロパルギル基あるいはアリル基で置換 されたポリフェニレンエーテル、ならびに三重枯 ゲン質換敗化水素溶漿に不溶であり優れた誘電特 **氏、回63 - 511983号を眷照)。しかしながらいれ** 以上のような問題点を解決するため、本発明者 ルを発用し、これらが版化可能であること、そし て倒られる硬化体は芳香族政化水茶溶媒やハロ らの限化なは、 (1)トリクロロエチレント終終す 合あるいは二型結合を含むポリフェニレンエーテ

芳香環に結合するため、硬化後は可原性に不足し、 テル結合を介せず直接ポリフェニレンエーテルの 価めて動い材料となって実用に耐えない。又この ポリマーは果餅反応性が低く、架構に300 で以上 はフェニル基の 3.5位にピニル益を導入する方法 によって得られるものである。即ち、このように して導入されたピニル県は国由性の政策値やエー の高温を必要とするという欠点を持っている。

本発明者らは上述のような雰囲を解決し、結婚 材料として好過な材料を得るべく税怠検討を型ね た結果、本発用に到った。本発明は次に述べる3 (問題を解決するための手段) しの発用より格成される。 ると不留ではあるものの弱れや反りが生じるため、

プリント基板材料として使用するにはなお耐蒸品 性の改善が不十分である、 (2) 難燃性に劣るとい エーテルの優れた誘饵特性を生かしつつ、優れた 耐森品性と魅燃性の付与された新規な複合材料を (発母が解決しょうとする誤題) 提供しようとするものである。

本発明は以上の単位に指みて、ポリフェニレン

時間平2-233758 (4)

すなわち本発明の第1は、優化性就邀化街路組 リル基および/またはプロパルギル母の平均回換 率が 0.1モル%以上100 モル%以下である硬化性 较级化性性数化控制组成物が、 (a)下記一般式 (I)から実質的に傾成される硬化技ポリフェニ レンエーテル樹脂であって、次式で定数されるア 成物と基材とから成る質感化複合材料であって、

> ポリフェニレンエーテル動語 平均函数平

× 100(X) プロパルギル基の全モル数 アリル墓および/または フェニル基の全モル散

( .3%

**準として (a)成分が98~40辺圓部、 (b)成分が2** はトリアリルシアヌレート、 (c)デカプロモシフ ェニルエーテルおよび (d)アンチモン系数数助剤 を含有しており、(a) と(b) の和 100型扇部を焚 ~60盟暨都、(c)成分が1~50壁區部、(d)成分 が 0.1~20塩最即であることを特徴とする軽燃化 (1) トリアリカインシアヌレートおよび/また 複合材料を整供する。

(式中、FIは1または2の盤散であり、J' はー 0'-+ '- +-'0

あり、R1~R1の少なくとも1つは水素以外で (ここで、 $R_1$  ,  $R_2$  ,  $R_3$  および $R_4$  は名々独 立に水煮原子、アリル基またはプロバルギル整で あり、かつ $R_1 \sim R_4$  は同一でも異なっていても

類であり、FFが1のときO、は水素原子を表わし、 mが2のときO, は一分子中に2個のフェノール れたOを表わし、O'と結合した2つのポリフェ ニレンエーテル紙は同じでも異なっていてもよ で我わされる単位を含むポリフェニレンエーテル 位木散基を持ち、フェノール位木散基のオルト位 およびパラ位に取合不活性な関換基を有する2官 アリル基および/またはプロパルギル塾で置換さ 作性フェノール化合物の残益Qおよび/または、

本発明の第2は、難燃化耐脂組成物硬化体と基 気化的脂組成物硬化体が (i)クロロホルム非抽出 性ポリフェニレンエーテル樹間とクロロホルム袖 出技ポリフェニレンエーテル被配組成物とから成 材とから成る硬化難燃化设合材料であって、設盤

100 ≤ 40

(ここで(1). (2). (3). (4)および(5)はそれぞれをおいても、②、③、③、③のよびのにほ囚する熱分解ガスクロマトグラムのビーク回码を扱わす。)

かつ(iv)核優化性熱化複合材料をクロロホルムにより21でで12時間知暇することによって得られるクロロホルム的出性ポリフェニレンエーテル樹脂

解生成物として生成し、かつこれら①~⑤のビーク面積比が次の不尊式を満たし、

100 \$ 40

(ここで(1), (2), (3), (4)および(5) はそれぞれたが解放分の, ②, ③, ④およびのには図する熱分解ガスクロマトグラムのビー

ク面積を表わす。)

かつ(iv)数値図体をクロロホルムにより230で12時間別型理することによって符られるクロロホルム抽出性ボリフェニレンエーテル質問題成物の組が関連に供配的のでは大10段優別以下であり、かつ (v)数クロホルム胎出性ボリフェニレンエーテル側配別成物が向配一般は(II)で表わされる中位および、トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアスレートを含むことを特徴とする過回体を疑

和成物の母が核製燃化物館組成物硬化体を基準として0.01質量%以上10質量%以下40類量%以下40分(v)核クロロボルム物出性ボリフェニレンエーテル財産組織物が前記一般式(II)で表わされる単位さよび、トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートを含むことを特徴とする硬化類燃化複合材料を提供する。

最後に本児回の第3は、離離化品階組成物優化体に関連とが担合された硬化器を化後の対すとの関節にから成る数圏体であって、凝離機化問題組織を使きませた。(i) クロロホルム非由性体ボリフェーレンエーテル磁路をクロロホルム指出性ボリフェーレンエーテル磁路をつロホルム指出性ボリンエーレンエーテル磁路を向しており、かつ (||) デカプロモジフェールエーテルおよびアンチモン系離艦の数を含むしており、かつ (||)総労用スクロマトグラフィーによる分析で⑥2・メチルフェノール、⑩2・5・ドリメチルフェノール、および⑩トリアリルインジアメレートおよび/またはトリフリルシフヌレートが熱分

以上の3つの発明について以下に詳しく説明す

本発明の第1である階略化複合材料の(9)成分として相いられる硬化性ポリフェニレンエーテル 付題とは、下記一般式(I)から実質的に構成されるアリル基および/またはプロパルギル基で置換されたポリフェニレンエーテルであって、次式で定覧されるアリル基および/またはプロパルギル基の平均置幾率が0.1 モル%以上 100モル%以下のものを指す。

平均健強率ー アリル乗および/または プロパルギル軽の全モル数 フェニル基の全モル数 Q'---(- ), - H) | ( I - 放式 ( I ) において、mは1または2の雑数を示す。またし、ほ、一数式

(以下条白)

$$R_{2} \xrightarrow{CH_{2} R_{1}}$$

$$(11)$$

Qで表わされる2官能性フェノール化合物の代表的な例としては、次の2種の一般式で表わされ

具体例として、

る化合物群が挙げられる。

(式中、人)・人2、は同一または異なる段素数1~4の面質状フルキル基を養むし、Xは密助族政化水素残器およびそれらの固数誘導体、芳函族政化水素残器およびそれらの固数誘導体、プラルキル基およびそれらの置数誘導体、展熱、験が、スルホニル基、カルボニル基を表むしん2と直接結合した2つのフェニル基、A2とXの結合位置はサベてフェノール技术機器のオルト位およびバラ位を示す。)

またはプロパルギル器で配換反応して得られる例面、あるいは上記の2倍能セフェノール代合物Q(H)2の共存下に2.6-シメチルフェノールを組合して得られた2倍性性パリフェニレンエーテルをさらにフリル騒および/またはプロパルギル語数反応して得られる質問を挙げることが

できる。 一般式(I)の硬化性ボリフェニレンエーテル 時間を製造する方法としては、特に限定される ものではないが、例えば特型的82-224146 号、同 62-224147号に開示された方法を挙げることがで きる。すなわち、第1の方法として、一般式 Q — (一 J — H ) m (式中、mは1または2の整数であり、Jは次の一般式で表わされる単位から成るポリフェニレンエーチル値であり、

智が挙げられる。

一般式(I)の硬化性ボリフェニレンエーテル 数国の具体図としては、ボリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)をアリル雑および/

. .

mが1のと8Qは水熱原子を表わし、mが2のと 8Qは的記一般式(M-a), (M-b)の2皆能性 フェノール化合物の线型を表わす。)

で扱わされるボリフェニレンエーテルを有機金属でメタル化する工程あよび、アリルハライドおよびノまたはプロパルギルハライドで超数反応する工程より成る方法を挙げることができる。また、、第2の製造方法として、一般式

Q"—(-J" - H)。 (式中、mは1または2の勉敵であり、J" はー

(ここで、 $R_5$  、 $R_6$  、 $R_7$  および $R_8$  は各々数立に未発原子またはアリル量であり、 $R_5$   $\sim R_8$  の少なくとも1つはアリル母であり、かつ $R_5$   $\sim$   $R_8$  は因ーでも異なっていてもよい。)で表わされる単位を含むポリフェニレンエーデル

上50そル%以下の範囲である。ここで自う早均置数等とは、フェニル基の全毛ル数に対するアリル型および/またはプロパルギル基の会化ル数の対した数のはたしたのは、現立として定費され、現大で400その表述するキャスティング法による成数性が低下したり、硬化铵の耐蒸品性の改善が不十分となるので好ましくない。また100そん%を結えると程に扱いるすがまた。100を心%を結えると程に扱いまれた。

本記明の第1である機能化複合材料の(1)成分として用いられるトリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートとは、次の修造式で表される3官権性モノマーである。

CH<sub>2</sub> - CHCH<sub>2</sub> N CH<sub>2</sub> CH-CH<sub>2</sub> (II)

似であり、mが1のときQ。は水素原子を扱わし、mが2のときQ。は前記一般式(Ⅲ-9)。(Ⅲ-9)の2百億幾フェノール化合物の残差および/または、アリル結で配換されたQを扱わす。)

から実質的に構成されるアリル基徴数ポリフェーレンエーテルのアリル基の二型結合にハロゲンを付加させる工程および金属アミドで関ハロゲン化水器させる工程より成る方法を挙げることができ水器させる工程より成る方法を挙げることができ

一般式(I)の硬化性ポリフェニレンエーテル 智能の分子品については特に対限されず、低分子 風体から為分子屋体まで使用できるが、特に30℃ 0.5 9 / d1のクロロホルム溶液で測定した乾度数 7 sp / Cが 0.2~1.0 の範囲にあるものが良好に 本発明の問題組成物を得るにあったっては、一般式(I)の優化性ポリフェニレンエーテル価値のアリル基および/またはプロバルギル語の平均超数等は 0.1モル%以上 100モル%以下の範囲にあることがヴォしく、より呼過には 0.5モル%以

本程明を実施する上においては、トリアリルイソシアヌレート(IV)およびトリアリルシアヌレート(XV)はそれではなで聞いられるだけてなく、両者を任意の割合で混合して使用すること

なく、両者を任意の割合で混合して使作することも可能である。 も可能である。 本発用の観燈化複合材料の (c)成分として用い

ボスピンは低いな日がはシーン・ハーン・ハーン・ハーラれるデカプロモジフェニルエーテルとは、次の構造式で表むされる化合物である。

本発明の軽微化数合材料の (4)成分として用いられるアンチモン系数数的Mの具体的な例としては、 $Sb_2\ O_3$ , $Sb_2\ O_5$ , $NaSb_2\ O_3$ , $1/4H_2\ O$ 等 が あ げ ら れ 、 こ の う ち 特 に  $Sb_2\ O_3$  が好強に用いられる。

また本発明の健癒性複合材料に用いられる基材としては、ロービングクロス、クロス、チョップドマット、サーフェンングマットなどの各種ガラス市;セラミック機能布、アスペスト布、企風環館市およびその他合成もしくは天然の危極線維布・ポリビニルアルコール機能、ポリエステル機能、アクリル機能、会汚音版ポリアミド機能などの合成機能から切られる機能をあった。最高、フェルトなどの天然機能布:カーボン機能布・あってフェルトなどの天然機能布:カーボン機能布・カラフト値、コットン値、値・ガラス環線指令

の天然セルロース系布などが、それぞれ単独で、あるいは2種以上労せて用いられる。

上記の (a)~(b) の4つの成分のうち (a)成分と(b) 成分の配合割合は、両者の相を基準として(a)及分が98~40異因死、より好ましくは95~60 面品%の範囲であり、(b) 成分が2~60程 田名、よりびましくは5~40程 田名、

(6)成分が2重曲%未満では耐染品性の改容が不十分であり好ましくない。逆に60重量%を超えると禁む特性や観燈性が低下し、また硬化板において非常に酷い材料となるので好ましくない。さらには接述するように基材と複合化したりすると、表面のベたついた材料となるので分ましくない。

種盤剤である (C)成分の配合語合は、(a) 成分と(b) 成分の配合部合や、単均の強に応じて道にれるが、(a)成分と(b) 成分の和 100距燈節に対し1~50距燈箱、より経ましくは5~30距層部の総開で用いられる。(c) 成分が 1壁畳路 素酸性が付与されず好ましくない。逆に 50距距離を超えると誘電指性、路線結構性が所下

するので好ましくない。

程数助剤である (4)成分の配合割合は、(c) 成分と(b) 成分の配合割合や、基材の銀に応じて遺ぼれるが、 (a)成分と(b) 成分の和 100種国部に対し 0.1~50種最終、より好ましくは1~30種間等の範囲で問いられる。(d) 成分が 0.1種間部来関では超越性が付与されず好ましくない。逆に50種間移を超えると誘電特性、誘躍品柱、環境特性が低下するので好ましくない。

以上の各成分を配合し、基材と複合する方法としては、特に限定するものではないが、好ましくは (a)~(b) 成分を溶媒中に均一に溶解又は分散させ、基材に合成させた後充療する方法がとられる。合理は適然療さる方法がとられてよって行なわれる。会授は必奨に応じて複数回編り返すことも可能であり、またこの原相減や数度の調なる複数の溶液を固いて含収を繋り返し、最積的に結盟とする問題的成および問題過に調整することも可能である。

ひましい間探としては、 ジクロロメタン、クロ

ロホルム、トリクロロエチレン始のハロゲン関数段化水素やパンゼン、トレエン、キシアン始の光焰板炭化木素等のこちから過んだ単独又は混合溶験があげられる。

本発用の智盤化複合材料における基材と耐配成分の配合比は特に限定されるものではないが、基均5~90重個光、より好ましくは10~90重優光、さらに好ましくは20~70重優光にさらに呼ばし、時間成分を95~10重優光、より好ましくは90~20重優光、さらに呼ばしくは80~30重優光とするのがよい。基材が5.重優光より少なくなると複合材料の硬化模の寸法安定性や強度が不十分であり、また基均が90種風光より多くなると複合材料の製造技術や増越性が劣り好ましくない。

本務明の財産性複合材料を優化させる方法は任意であり、熱、光、電子等による方法を採用することができる。またその際の温度を低くしたり架構反応を促進する目的で触媒としてラジカル同始剤を含有させて使用してもよい。間始剤の好ましい風は、(a)成分と(b)成分の和100個量がに対い

本発明の第1として説明した哲戯化被合材料中 のトリアリルイソシアヌレートおよび/またはト リアリルシアヌレートの占める割合が大きくなる と、それに対応して①~④の生成団に対する⑤の 生成因が増大する。先の不容式で計算される値が 0.05未始の協合には、トリアリルイソシアヌレー トおよび/またはトリアリルシアヌレート旬の見 が不足し、耐薬品位の改善が不十分となって好ま しくない。逆に不容式の伯が40を超えると、終題 特性や難燃性が低下したり酷い材料となるので好

化防止剂、稳安定剂、带铝防止的、可塑剂、固粒、 タルク、雲田、ガラスピーズ、ガラス中空球など を挙げることができる。また政仏剤としては、数 以上述べてきた本発例の記しである智能化複合 材料の特徴をまとめると、まず第1にキャスティ 染料、着色剤などを配合することができる。

ング法による段優性に関れている点にある。通常 んど猛められないのに対し、本発明においては平 り扱いが智器である。第2の特徴は貯蔵安定性に の可塑化効果によりガラス転移温度が低く液動性 のポリフェニレンエーテルでは溶媒成倒性がほと **語で投資にべたしきのない複合材料が得られ、取** 倒れる点であり、ゲル化することなく反形間保存 心気である。 従3の特徴は、トリアリルインシア **ヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレート** に優れるため、熱成形が行いやすい点にある。そ して別4の特徴は優れた財産性である。

次に本発明の第2である硬化量燃化複合材料に ついて段明する。この硬化粧燃化複合材料は、本 発明の第1として述べた麒麟化複合材料を加熱等

(トリメチルシリル) パーオキサイド、トリメチ **ルシリルトリフェニルシリルパーオキサイド笹の** 過数化物があるがこれらに限定されない。また遊 限化物ではないが、2,3-ジメチル・2,3-ジフェニ ルプタンもラジカル配路路として利用できる。

100~350 で、より好ましくは 150~300. ての範 加熱により硬化を行う場合その環度は、配始剤 の有無やその種類によっても異なるが、間度は 問で遺ばれる。また時間は1分~5時間程度、好 ましくは1分~3時間である。この現代反応の程 度は示差走在點面計や赤外吸収 (以下1尺と略称 する)スペクトル技により追跡することが可能で

ボン凝粒、ボロン銀紅、セラミック繊粒、アスペ スト磁植、カーボンブラック、シリカ、アルミナ 本発明の観燃化複合材料は、その用途に応じて 所盤の性能を付与する目的で本来の位質を置わな い範囲の風の光斑対や版加剤を配合して用いるこ とができる。充塡がは隔離状であっても粉末状で あってもよく、ガラス犠牲、アラミド犠牲、カー

イド、シ・t・ブチルパーオキシイソフタレート

(t・ブチルバーオキシ) ブタン、2,2-ビス (t

t - ブチルパーオキシベンゾエート、2,2-ピス

- ブチルパーオキシ) オクタン、2,5-シメチル -

2,5・ジ(ベンソイルパーオキシ)ヘキサン、ジ

であり、(a) 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂 トリアリルシアヌレート、 (c)デカプロモジフェ の方法により硬化することによって得られるもの (b)トリアリルイソシアヌレートおよび/または ニルエーテル、およびアンチモン系数燃助剤を含 ちする硬化性雌燃化樹脂組成物の硬化体と基材と から精成されたものである。

トおよび/またはトリアリルシアヌレートから及 **硫硬化難燃化複合材料の樹脂成分がポリフェニ** る相成物を硬化させたものであるということにつ いては、倒えば1Rスペクトル法、固体の直分解 施核磁気共働(以下NMRと略称する)スペクト ル法(いわゆるCP-MAS)、熱分解ガスクロ マトグラフィー等の分析手法により実宜すること ができる。特に熱分解ガスクロマトグラフィーは 非常に有効な解析手段であり、ポリフェニレンエ - テルを用いた類似の硬化体との区別も容易に行 レンエーテルおよび、トリアリルインシアヌレー

すなわら、本発明の硬化凱撒化複合材料を不語

ール、@2,4-ジメチルフェノール、@2,4,6-トリ メチルフェノール、およびのトリアリルイソシア **ヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレート** の5種類ないしは6種類の特徴的な熱分解生成物 @2・メチルフェノール、@2,6-ジメチルフェノ 位ガス雰囲気下、 290℃で4秒回転分除すると、 が生成し、これらの生成型の間には

×

この熱分解ガスクロマトグラフィーに用いられ る熱分解の方法は、本発明の変施する上で特に設 記されるものではなく、加熱フィラメント法、加 熱が弦、質固液は砂点熱な、フーザー加熱な等の らゆる方法が利用できる。特に真脂酸鮮ಁ遊加熱法 (キュリーボイントパイロウイゲー) 50 帯粒八日 弦な加熱が可能であり、かつ得られる温度が正確

ましくない。

という図紙が称に成立する。ここで(1)~(5) スクロマトグラムのピーク面積を表わす。上記の はそれぞれ熱分解成分①~⑤に尼囚する熱分解ガ **割分除生成物のうち⊕~@はポリフェニレンエー** テルに結因する生成物であり、その生成機構に ついては例えば、Journal of Applied Polymer Science 誌, 第22巻, 2891頁(1978)に詳典に報告

庁牧団(MS)と協称して熱分数GCMSとして 利用することも可能である。また定性を目的とし 素效イオン化型検出器 (ド10)であり、質色分

で再現性があるため本分析に最適である。

きる。ここで含うクロロホルム抽出率とは、数例 前母階成分の狙さを基準として次式に従って計算 の解析である。本発明の頻繁化複合材料における 労闘及分は、クロロホルム非抽出役ポリフェニレ レンエーテル登略組成物とから成っており、この **ひちクロロボルム被出枠ボリフェニワンエーデル** 樹脂館成物の概をクロロホルム抽出率より決定で 化難燃化複合材料をクロロホルム中に23℃で12時 **図段費して待られる値であり、クロロホルム設街** 本発明の優化難然化複合材料の荷脂成分の微溢 を附析する手法として熱分解ルスクロマトグラフ ィーと並んで有効な方法は、クロロボルム抽出物 ンエーテル樹脂とクロロホルム抽出性ポリフェニ

てフーリエ変換型IR(FT-1R)を貸出器代 りに用いることもできる。 マトグラフのキャリヤーガスと共通で利用できる。 すれば本分析を行うにあたっては十分である。不 **括性ガスとしてはヘリウムまたは窓幣がガスクロ** 例えば不括位ガス勢固気下、 590℃で4秒間加熱 熱分解条件は、特に限定するものではないが、

数分解させる既の弑和の形状としては、再項性を

食くする目的で数数末化することが好ましい。

ガスクロマトグラフの分削ルラムとしては、上 通のちつないしらつの熱分解生成物が完全に分解

メチルシリコーン系の非極性カラムないしはこれ と問程度の非優性を有するカラムが最も良好に使

できればよく、特に限定されるものではないが、

あってもキャピラリーカラムであっても良く、特

に被者は分賦能が優れており良好に使用できる。 またカラム温度についても特に限定する趣旨はな

用できる。カラムの形状としては充塡カラムで

: :

. . . . . . . . .

本分析でガスクロマトグラフの検出器として利

用できるのは、熱伝導度型被出路(TCD)と水

いが、繁選付近から毎分10℃ないし20℃ずつ昇盛

するのが分析時間が短縮できて有効である。

 $\times$  100(%) 役の間度を改ら クロロホルム段路前の壁さ クロロホルム政団の日かの

クロロホルム抽出率の好ましい館の範囲は0.01 原因%以上10與固%以下であり、より好ましくは 0.01型母光以上5位母光以下である。0.01型母光 逆に10風優%を超えるときは耐糜品性が不十分で ありやはり好ましくない。 クロロホルムに反馈さ せる誘硬化難燃化複合材料の形状としては、クロ ロホルムの欧去しやすさを将困してフィルム状ま 未費の場合は、嬰化体が陥くなり好ましくない。 たは的末状が及も好ましい。

きるが、この毎合抽出物の超クロロホルム溶液の NMRスペクトルを固定することにより、クロロ ホルム街出位ポリフェニレンエーテル街館組成物 クロロホルム抽出事の朝定は、クロロホルム の代りに低クロロホルムを用いて行うこともで の成分およびその研造を知ることが可能である。

フェニレンエーテル樹脂の平均置数率に一致する わけではない。さらに、 (a)及分中のQ' で表わ ずしももとの遺憾化復合材料の樹脂成分の組成と 一致するわけではなく、一般式(Ⅱ)で表わされ ヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレート の比単は悩わない。また一般式(Ⅱ)で表わされ も、本発明の第1に示した (a)成分の優化性ポリ される水斑または2百億性フェノール化合物の残 基については、抽出物中に確認できてもよく確認 できなくとも疑わない。これらのクロロホルム抽 出位ポリフェニレンエーテル的脳組成物の検過機 問の手位としては、他述の過りNMRスペクトル 法が有効であるが、その中でも特に「H-NMR が有効である。また1Rスペクトル法も利用でき るポリフェニレンエーテルとトリアリルイソシア るポリフェニレンエーテルの平均函数率について

本発明において智感性成分として用いられだい るデカプロモジフェニルエーテルとアンチモン系 **貴数別別は、例えばX枠を用いる様々の分析方法** 

フンエーデル街路結成物中には、次の一般式(Ⅱ) 本発明にかかわるクロロホルム油出性ポリフェニ で我わされる単位および、トリアリルイソシアヌ レートおよび/またはトリアリルシアヌレートが 含まれる。

(1)

(ここで、 $R_1$  ,  $R_2$  ,  $R_3$  および $R_4$  は各々独 **あり、R₁~R₁の少なくとも1つは水漿以外で** あり、かつR ~R は周~でも異なっていても 立に水煮原子、アリル基またはプロパルギル基で £10.)

本発明におけるクロロホルム抽出性ポリフェニ レンエーテル哲暦組成物は、本括明の第1で述べ た難燃化複合材料の樹脂成分のうち板化過程にお いて硬化反応に十分寄与できなかった成分が抽出 されたものである。しかし抜クロロホルム抽出性 ポリフェニフンエーテル哲略組成物の組成は、必

発光分析法等の方法により定性および定量分析を 斤うことができる。また該複合材料を熱や酸等で 分解した後、浴定やイオンクロマトグラフ等の手 (蛍光×草弦や×草光電子スペクトル弦など)、 弦を用いて分析することも可能である。

然化複合材料を問ることができる。段階に限して、 本発明の第1として述べた離婚化複合材料によ り本発明の硬化間燃化複合材料を製造する方法は 特に限定されない。例えば結婚媒化複合材料を複 数枚重ね合わせ、加熱加圧下に各四間を接着せし めると暦時に熱硬化を行い、所望の厚みの硬化剤 本発明の第1で述べた (a)~(d) 成分よりなる樹 質組成物をフィルム状に関形したものを上述の聲 燃化複合材料と組み合わせて用いてもよい。また - 成接着硬化させた硬化超燃化複合材料と超燃化 **かムを組み合わせて新たな簡構成の硬化質燃化複** 数合材料および/または上記の根類類成物のフィ 合材料を得ることも可能である。

姫函成形と駅行は、道院数プレス準を思い国程 に行われるが、両者をそれぞれ単独で行ってもよ

田力 0.1~1000kg/点、時間1分~5時間の結屈 い。すなわち、あらかじめ韓國政形して限た未嫌 化あるいは半硬化の複合材料を、熱処理または別 の方法で処理することによって優化させることが より好ましくは、閻度 150~300 で、圧力1~ 200 /8/4、時間1分~3時間の範囲で行えばよ てきる。成形および優化は、温度 100~350 ℃、

灶が若しく低下する。 しかしながら本発明におい

ては、戦艦期と戦艦時期の組み合わせを設適化す

ることにより、他の物性を全く低下させることな

く倒れた離散性を付与することに成功した。

れた系では、質脂単独の場合と比較すると、難燃

れた針数性である。一般に倒断と掛材が複合化さ

持周平2-233758 (12)

益材5~90燈圓%、より好ましくは10~80処圓%、 爾成分の配合比は特に限定されるものではないが、 材料の硬化機の寸法安定性や強度が不十分であり、 本発明の硬化難燃化複合材料における基材と問 さらに好ましくは50~10周辺%に対し、樹脂成分 基材が5頭母%より少なくなると硬化質燃化複合 また母材が90度量%より多くなると錯燃化複合材 さらに好ましくは80~30段頃%とするのがよい。 を95~10盛畳%、より好ましくは90~20重畳%、 料の誘電特性や雑燃性が劣り好ましくない。

以上述べてきた本発明の第2である硬化計数化 複合材料の特徴をまとめると、まず第1はその優

おいては、 260℃のハンダ帝の上で 120砂回加熱

を繋げても何ら外収の変化は認められなかった。 さらに本発明における硬化反応は、硬化性ポリ

テルのみの優化難燃化複合材料が、トリクロロエ チレン中での食器により扱しく原因し、外収の炎 本発明の第2の特徴は、その倒れた耐薬品性で ある。トリアリルイソシアヌレートおよびトリア リルシアヌレートを含まないポリフェニレンエー 化がはなはだしいのに対し、本発明の複合材料は **聞じ処理を簡しても顧問は小さく、外収の変化も** 路のわれなかった。

ルの優れた誘電特性(低誘電率、低誘電正接)が 本発明の類3の特徴は、ポリフェニレンエーテ 損なわれていないことである。

また第4の特徴として、ハンダ耐熱性、斑峡強 段、および寸法安定性 (X-Y並びに2方向) に **倒れていることが挙げられる。ハンダ耐熱試験に** 

ものではないが、例えば本発明第2の難燃化模 合材料と金属鉛を目的に応じた簡構成で複数枚重 も合わせ、加熱加圧下に各層間を接着せしめる と同時に熱硬化を行うことによって得ることがで きる。この際会員館は、表別に扱りつけることも 本発明の問題体を符る方法は、特に扱定される できるし、中国路として用いることもできる。

> フェニレンエーテル製励中のアリル基やプロバ ルギル基および、トリアリルイソシアヌレートお

基の付加反応によって起こるため、ポリイミド数 脂の様に陥合反応に起因する水、ガス等の副生物

が生成せず、均一でポイドのないフィルム、シー

ト、成形固が符られるという特徴も有する。

よびくまたはトリテリルシアヌレート中のアリル

しては、エボキシ系、アクリル系、フェノール系、 さらには、一度接着硬化させた積層体どうし、あ また本発明の第1で述べた(目)~(目) 成分よりな る樹脂組成物をフィルム状に既形したものを上述 ルムや頻燃化複合材料を介して積固し、新たな層 **構成の積縮体を得ることも可能である。金属語の** 投着には接骨剤を用いることもできる。 投替剤と るいは後層体と金箔箔を上記の樹脂組成物のフィ シアノアクリレート系容が挙げられるが、特にこ の就燃化複合材料と組合わせて用いてもよい。 れらに吸定されない。

プリント基板材料、特に多쭲板の材料として有利

に使用できることを示している。

これらの特徴はいずれも、この硬化複合材料が

する。この極層体は、本発明の第2として上で脱

明した硬化雌雄化複合体と金属語とから成る路圏

体である。本発明に用いられる金属部としては、

最後に本語時の第3である祇園体について説向

開館、アルミニウム路容が挙げられる。その厚み

は特に限定されないが、5~200 μm、より好ま

しくは5~100 女用の範囲である。

に行われるが、両者をそれぞれ単独で行ってもよ 数因成形と硬化は、過れ粒プレス等を用い質点

-541 -

圧力 0.1~1000kg/dl、時間1分~5時間の範囲、 硬化あるいは半硬化の積層体を、熱処理または別 の方法で処理することによって硬化させることが より好ましくは、温度 150~300 で、圧力1~ い。すなわち、おらかじめ硝磨成形として切た未 200 13/cd、時間1分~3時間の範囲で行えばよ できる。 成形および硬化は、造成 100~350 で、

本発明の積密体における基材と耐脂成分の配合 比は特に限定されるものではないが、基材5~90 瓜園光、より好ましくは10~80瓜園光、さらに好 ましくは20~10風盘%に対し、毋盾成分を95~10 型型光、より好ましくは30~50型因光、さらに好 型けが5%より少なくなると積固体の寸法安定性 や強度が不十分であり、また基材が90厘畳%より 多くなると協図体の認知特性や難燃性が劣り好き ましくは80~30処団%とするのがよい。

本発明の積留体は、本発明の第2として述べた 原化難燃化複合材料と金属箔とから成る樹園体で

※施配1~5

させた。扱いてアリルブロマイド30点を加え、40 30℃, 0.5g/dlのクロロホルム母液で設定し た枯度数刀 sp/Cが0.56であるポリ (2.6-シメチ N-1,4-フェニレンエーテル)(以下PPE - 1 と発祀する。) 350gをテトラヒドロフラン(以 下丁HFと略称する。) 7.0g に耐解させ、n・ プチルリチウム(1.5モルノ1、ヘキサン留嵌) 390 よを加えて協策雰囲気下、40℃で1時間反応 とメタノール 2.81 の取合商数を加え、ポリマー を折出させた。超過とメタノール洗剤を5回線 り返した後、80℃で14時間真空乾燥させ、白色 てのままさらに30分四数件した。及扱に水 5.81 優化性 ポリフェニレンエーテル 哲間の合成

ホルム溶液で銀定した粘度数カ<sub>SP</sub>/Cは0.59であ <sup>1</sup>H - NMRにより求めたアリル磁の平均函数率 は13%であった。また30℃。 0.5g / diのクロロ 助末状のアリル基置数PPE・1を存た。

もゲル化は近こらず、反開保存性にも優れていた。

ないものであった。また葉型で3ヶ月間放置して

整化複合材料は表面の平潤性に優れ、べたつきの

実施例2~5についてもまったく団様に行った。

実備例すむよび5ではトリアリルシアヌレート

あるので、その特徴および分析方法は本発明の類 2の頃で述べた過りたある。

特間平2-233758 (13)

以上述べてきた本発用の第3である積層体の特 徴としては、本発明の第2で述べた硬化難燃化複 合材料の特徴がそのまま当てはまる。

は均一でボイドのない成形品が替られるという点 すなわち、その特徴の第1は殴れた難燃性と耐薬 であり、第4mハンダ耐熱性、環構強度、寸法安 品性であり、第2は優れた緊略特性であり、第3 定性が挙げられる。 これらに加えて、本発明の格闘体は金銭箔との段 着性にも倒れていた。

以上の特徴はいずれも、この街層体がプリント 豊板材料、特に多関板の材料として有利に使用で きることを示している。

(秋 福 四)

以下、本発明を一踏明確にするために実施例を 撃げて説明するが、本発明の範囲をこれらの実施 既に既定するものではない。

### 硬化証拠化複合材料および積積体

**成形版により推過から 200でまで 100/g/点の圧 厚さ的 1.6mの側図体を野た。ただし実施例4で** 上記の方法で何た難燃化複合材料を所定数重ね 合わせ、その英面に35μmの閑路を置いてプレス 力で加熱圧縮し、 200℃で30分保持後、市却して 符られた機関体および硬化対燃化複合材料の物机 を表こにまとめた。各物性の弱定は次に述べる方 は開始を用いず硬化条件を 240℃×30分とした。 依により行った。 1. クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル

異語を除去した積盤体、または複合材料の一幅 をヤスリで削って微粉末化し、クロロホルム中に 23℃で12時間蹬踏して、その前板の重さから次式

以下TACと略称する)を用いた。また実施例 5では目付 105g/よのガラスクロスを用いて基 いずれも成脱性と貯蔵安定性に優れたものであっ 材の蝦員分串が50%の難燃化複合材料を符た。

フンエーテル質問題成物値で

クロロホルム遊送前の選さ

クロロホルム抽出性ポリフェニ

に従って状めた。

分解ガスクロマトグラフィーの過定条件は次の通

りである。

**格圏体又は複合材料の微粉末を熱分解ガスクロ** マトグラフィーで分析することにより求めた。熱

2. フェノール類とTAlCまたはTACの熱分

解生成比

(1-<u>単材の単関%</u>)×投資的の重さ 100

× 100(X)

日本分析工祭 キュリーポイントパイロ ライザー JHP-3S (熱分解致菌)

300C オーアン協良

590T. 4 10 机分解条件

ヒューレットパッカード 5890A (ガスクロマトグラフ)

> J & W AL 08-1 4 ıΝ R

カラ ム 醤 度 50でより10で/分で昇趨 0.25me1.0.×30m キャリヤーガス He

0 L L 200 ⊞ 200

リガインシアヌレート (以下T^A I Cと略称する)

上記のアリル基礎換PPE・1 200g、トリア

戦1斤示した哲ヘアリル整函数ポリフェニレン エーテルと塁材との複合化を行った。実施例1を 代表例にとってその複合化の方法を説明する。 10.5g、医验盤として 2,5-ジメチル-2,5 - ジ

(1-ブチルパーオキシ) ヘキシン・3 (日本領 **昭陞)製パーヘキシン25日 }6.39、 デカプロモジ** フェニルエーテル (超硝子樹製AFR1021)をト リクロロエチレン 1.02 に溶解分散させた。この

**商後に自付48g / ボのガラスクロスを设飾して含** 

段を行い、23℃で12時間風乾し、さらに80℃で8 時間質型乾燥させた。仰られた硬化性複合材料の ガラスクロスの重量分率は35%であった。この数

ガスクロマトグラムのピークの国定は、市阪の 試験を既築として語い、保持時間、質量スペクト **ルおよびFT・IRスペクトルを比較することに** より行った。 フェノール類とTAICまたはTACの熱分解 生成比は大式に従って別算した。

フェノール策とTAICまたはTACの熱分解

1 × 100 (1) + (2) + (3) + (4)(2)

(式中、(1)は2・メチルフェノールの、(2) は2,6-シメチルフェノールの、(3) は2,4-シメ チルフェノールの、(4)は2,4,6-トリメチル フェノールの(5)はTAICXはTACのそれ

ぞれピーク面積を表わす)

3. 建燃机

**成さ 127番商12.7番の試験片を切り出し、Uし** -94 の試験法に降じて行った。

で5分詞表辞し、取り出してから5分数の質問地 材料を25個角に切り出し、トリクロロエチレン中 **卵箱を除去した街路体、または硬化量燃化複合** 加を次式から求めた。また外観の変化を目視によ 4. 刷トリクロロエチレン性

如母母加-り収売した。

独領領の国は一党諸型の国は

5. 就稻等、戴粗正依

1HIIZ で間定を行った。

桐笛を飲去した韓羅体、または硬化難燃化複合 **材料を25個角に切り出し、 260℃のハンダ浴中に** 120秒間浮かべ、外限の変化を目視により観察し 6. ハンダ歴監ね

り試験機にて選定し、その応力の最低値を示した。 **俄暦体から幅25回、反さ 100回の試験片を切り 出し、解節回に備10畳の平行な切り込みを入れた** 後、面に対して直角になる方向に50m/分の選さ で連続的に相信を引き解し、その時の応力を引張 いずれの実施例についても良好な観燈性、到ト リクロロエチレン位、豚和特性、ハンダ耐熱性、 研絡接着効度を示した。 一方、硬化物の時間成分の構造を確認するため、 まず位的末化した硬化体のFT-IR(拡散反射 フェニレンエーテル母路の存在を設認した。その **法)を超定し、いずれの実施例についてもポリ 壮数なパークの協良は次の通りであった。** 以下のような解析を行った。

νs.νas. CH<sub>3</sub> . CH<sub>2</sub> (3027~2862cm⁻¹) VS C-C (1603cm-1)

δ as C H<sub>3</sub> (1470 α − 1) υ s C − C

(TAC Ø-CH2 CH-CH2) 4. 9ppm

4.8 ~5.000# (PPE Ø-CH2 CH-CH2) 5.2 ~5.5ppm (TAICES L CFIAC O)

-CH2 CH-CH2)

5.6 ~6. Oppa (Talcas & UPPE O

-CH2 CH-CH2)

6.0 ~6.6008 (TAC Ø-CH2 CH-CH2) 6.3~6.600g (PPE のフェニル基)

**優化性ポリフェニレンエーテル樹脂の合成** 沒施阿6.7

0.58、アリル基の平均函数率~5%のポリマーと、 PPE-1とn-ブチルリチウムの母比を変え て契盾的  $1 \sim 5$  と四じ役作を殺忍し、 $n_{
m sp}/c$  = 7 sp/C-0.50、アリル母の平均固数率= 30%の

ポリマーを好た。

vaso - C (1190cm<sup>-1</sup>) ðs CH<sub>3</sub> (1381cm )

原路に1700cm<sup>-1</sup>にTAICに最困するカルボニ ル盤の吸収が確認された。

サンプル哲に移し <sup>1</sup>H-NMRを頭定したところ、 を抽出した。この扱クロロホルム辞数をNMR いずれの実施例についてもポリフェニレンエーテ 一方のアリル登は、樹脂粗成物の原料として用い TAICまたはTACのアリル益であった。主要 次に限化物の観影末を狙り口ロホルム (CDC13)中に23でで12時間設置し、クロロ ホルム抽出性ポリフェニレンエーテル過酯低物 **か数と2種類のアリル母が確認された。このうち** た硬化性ポリフェニレンエーテル付脂のアリル基 と化学シフトが一致した。もろ一方のアリル単は なアークの筋段は次の泊りたある。

(IAICO-CH2 CH-CH2) 4. Spp#

1.9 ~2.2ppm (PPE のメチル語)

复数化複合材料

上記のボリマーを用い、喪~1の組成で実値関 105g/ 4の石英クロスをそれぞれ用いた。どち 1~5と阿様に含徴を行った。実施例6では自付 205g / ボのガラスクロスを、実施例7では目付 らも成績性と貯蔵安定性は良好であった。

**にアレス成形し邸化させた。354mの観燈を函数 熟圧箱した。実値傚1~5で述べた方法にしたが** 上で時た難燃化複合材料を実施例3~5と同様 図に用い、圧力 100kg/dr 200でにて1時間加 **って物性を跖定し、表-2にまとめた道りいずれ** も良好な値を得た。

ェニレンエーテルの母格が確認できた。一方 <sup>1</sup>H および狙クロロホルム抽出物の「H - NMRを超 次に硬化物の街脂成分の樹箔を確認するために **応した。どちらもFT・IRの製能からはポリン** - NMRの路定からはもとの硬化技ポリフェニレ ンエーテル低層と向じ整道およびTAICが確認 実施図1~5と四番にFT- 1R(植数反射技)

東極層8~10

**硬化性ポリフェニレンエーテル**樹脂の合成

**シメチルフェノールを殴化型合して得た二官信性** ポリフェニレンエーテル (30℃, 0.5g/ dtの クロロホルム溶殺で認定した粘度数 nsp/c-

実施貿9,10では2,2-ピス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパンの共存下に 2.6・

ム路被で関定した粘度数は0.63であった。

特間平2-233758 (16)

析出させ、韓國、メタノール院都を3回殺り返し、 幾PPE-1 220gをクロロホルム 5.0g に疳解 実施例8ではPPE - 1に実施例1〜5と向じ ち弦でアリル基を11%導入した。このアリル基圏 反応混合物をメタノール10g に注いでポリマーを 80℃で14時間乾燥させた。得られた白色粉末状の 生成物全債をTHF 8.04 に溶解させ、-15℃に **帝却した。ここへ窒素雰囲気下にリチウムシイン** プロピルアミドのTHF溶抜(1.2モルノ1)400点 を加え、20分間関件した。最後にこの反応配合物 韓道、メタノール洗浄を4回線り返し、80℃で14 NMRを勘定したところ、もとのアリル基はすべ てプロパルポル基に変換されており、その置換率 は11%であった。30℃、 0.5g/dlのクロロホル させ、臭寒12試を加えて室温で30分間撹拌した。 時間真空乾燥させた。母られたボリマーの「H-をメタノール10g に扱じてポリマーを折出させ、

n-ブチルリチウム(1.5モルノ1、ヘキサン留液

0.40のもの) 350gをTHF7.0 1 に溶解させ、

)580歳を加えて窒素雰囲気下、40℃で1時間反応

させた。 眺いてプロバルギルプロマイド 1039を

加え、40℃のままさらに20分間許した。吸扱に水 2.81 とメタノール 2.81 の混合溶液を加え、ボ リマーを折出させた。確過とメタノール洗浄を4 回復り返した役、80℃で14時間真空乾燥させ、白 色粉末状のボリマーを得た。「H・NMRにより

CまたはTACが耐悶された。

実施例8では目付 1059 / ボのガラスクロスを、

もとめたプロパルギル基の配数率は6%で、30℃、

0.5g /dlのクロロホルム溶液で弱定した粘度数

η Sp/ C は0.43であった。

前のみを用い、躄燃助剤は用いなかった。いずれ **費-1に示したように監整剤、蓄整助剤を用い** ずに両様の開定を構返した。比較例2では、雅燃

操に含穀を行った。いずれも成関性と貯蔵安定性

筋例10では目付 105g/点の石英クロスをそれぞ れ用い、表-1に示した組成で実施例1~5と間 方法でプレス成形し硬化させた。圧力 100kg/di, 240℃で30分回加熱圧縮した。実施贸易,9では 35μπの開笛を両妻際に用い、変筋関10では顕常 を用いずに行った。実備例1~5で述べた方法に したがって物性を関定し、表-2にまとめた道り また観化物の構造を確認するために実施倒1~

いずれも良好な値を得た。

5と同様にFT-IR(故数反射法)および避ク

いずれの実施例においてもFT-1Rの語定から

ロロホルム铀出物の「H-NMRを認定した。

はポリフェニレンエーテルの骨格が取録できた。

フェニレンエーテル樹脂と同じ構造およびTA[

ー方 <sup>‡</sup>H - NMRの間窓からはもとの硬化性ポリ

上で得た魍魎化後合材料を実施例1~5と同じ

硬化就燃化複合材料および段原体

は良好であった。

以上の実施例1~10で奇た鮭塩化複合材料また は荷暦体のうち、実施数2,5,10の3倍類につ いて、引張り数度、曲げ数度、および静能張係数 (X-Y方向と2方向)を限定した。 結果を扱3 にまとめた。いずれも十分な強度を有し寸法安定 性に倒れたものであった。

変施例9では目付48g/並のガラスクロスを、実

比较例1~3

も質感性は答しく劣っていた。

## 被一二四级化妆合以称

	13 E	日日の日本の日	2		35	# 8	成 (成13%)		1 11	<b>1</b> 2	2	0
	野野	# # E	7 Ag C	課 2 2 3 4 4 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7	TAIC	≆ £ £	a) デカプロモジフ 強無い名 M +-&.t.=fi. Sh O	対の対象	125	8日8	成数	100 000
天成891	711	2	0.59	. 183	S(TAIC)	-		~	<b>ボラスクロス</b>	a	0	0
天场例2	79.4	2	6.59	8	(STATE)	-	2	~	スロぐとそれ	R	0	٥
XTA BR3	77.7	2	0.59	8	40(TAIC)	-	2	-	ガラスクロス	Ħ	0	0
英進節4	7.7.10	2	9.59	8	20(1AC)		s	f	おうスクロス	Ħ	0	0
文档例5	71,11	2	0.59	8	20(IAC)	~	01	2	カラスクロス	8	0	0
突度時后	1164	\$	0.58	70	30(1A1C)	î	51	ş	X116X6#	70	0	ø
埃拉朗了	464	R	0,50	96	10(TATC) -	n	2	~	石英クロス	8	0	0
XMBR 0	JUN #	=	0.63	98	20(TAIC)	-	92	-	<b>メロクスぞね</b>	8	0	٥
実施問9	4#3/UL	۰	0.43	8	10(TAIC)	3	2	2	<b>よいぐよぞれ</b>	2	0	0
近值例10	ንግ/ <b>ቱ</b> љ	æ	0.43	8	40(7A5)	-	2	7	石祭クロス	S	0	0
比帕餅1	アリル	12	0.59	3	15(7A1C)	-	0	0	X06X5N	×	0	0
比較野2	7112	22	0.59	23	(LYIC)	1	01	0	<b>メロクスそれ</b>	Ħ	0	0
比較明3	プロバキル	11	0.63	96	(3)V1H01	3	0	•	<b>エロクエモル</b>	Ħ	0	0

a): 2.5. - 9×FA-2.5 - 9 (1-7 FBK-7+9) 1+92-3

p):〇一安西が平安でペたつきのないフィルムが即られた

c):〇…空間、3か月袋買してもゲル化は誤められなかった

## 表--2 现代性的代表合法网络比较级原体

	34 AG	*		200MB4	フェノール語と	15	耐トリクロロエチレン性	トン本	3			製品の中
	연 93	12	81 55	BESTERVE GITS	TAIC/INC D	7000		7	ハンダ耐燃性		25	致り終さ
	9	<u>@</u>		(x) 1945	机分解生成比	K S	(x)	* #	(200°C, 12049)	(THIZ)	(IMIZ)	(N3/cs)
XEBB1	₽	я	Œ		1.3	9-4	5.3	0	0	9.2	2.0×10 <sup>-3</sup>	1.5
XMM2	8	я	12	3.0	3.5	2	4.5	0	ó	2.8	2.0×10 <sup>-3</sup>	9.1
XXIEDH3	8	я	#	1.2	18.2	3	6.0	0	o	2.9	3.0×10 <sup>-3</sup>	1.1
北島田4	2	я	異	2.7	3.8	7	1.7	0	0	8.2	2.0×10 <sup>-3</sup>	
TON DIE	8	8	Ē	2.9	4.2	2	3.2	0	0	0.5	2.0×10 <sup>-3</sup> .	1.6
<b>EBB</b>	8	8	12	2.5	12.2	2	1.9	0	o.	3.5	4.0×10 <sup>-3</sup>	7.1
<b>大路</b> 7	8	8	ŧΣ	3.1	2.9	2	3.6	0	0	2.9	2.0×10 <sup>-3</sup>	1.5
TESTERIO	500	8	キ	2.9	6.9	17	3.2	0	0	3.0	3.0×10 <sup>-3</sup>	=
ABBB9	2	8	4=	2.6	9.19	Q-A	5.7	0	0	2.7	1.5×19-3	1,1
20個別10	240	8	¥	1.1.	17.2	?	3.5	0	0	6.2	2.0×10 <sup>-3</sup>	
118991	8	Я	4	3.1	2.5	2	2.2	o	0	872	2.0×10 <sup>-3</sup>	1.7
比較別2	8	Я	华	1.3	2.9	2	1.2	0	0	8.2	2.0×10 <sup>-3</sup>	1.6
LEMBAS	8	8	. #2	3.2	1.3	2	1.9	.o	٥	87	2.0×10 <sup>-3</sup>	1.6
		-	ļ									

a) 〇:外間に食化はなかった

# 表 一 3 最化复数化複合材料および奇路体の環境特性

	引張り強度	曲け強限	引張り強度 曲げ強度 韓 殿 禹 計 教(-30-30で)	\$ (-30-30C)	日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日	\$ (30~200 C)
	(P/2)	(Ng/cq)	X-Y方向 (四/四じ)	2 方向 (四/四)	(19/四) (19/四) X-Y方向 (ロ/四じ) 2 方向 (ロ/四じ) X-Y方向 (四/四じ) 2 方向 (ロ/四じ)	2方向(四/四)
実施例2	1400	4200	15×10 <sup>-6</sup>	80×10 <sup>-6</sup>	15×10 <sup>-8</sup>	90×10−6
実施例5	1800	4500	15×10 <sup>-6</sup>	8×10 <sup>-6</sup>	15×10 <sup>-6</sup>	80×10 <sup>-6</sup>
美健網10	1500	4300	15×10 <sup>-6</sup>	80×10 <sup>-6</sup>	15×10 <sup>-6</sup>	90×10 <sup>-6</sup>

(発明の効果)

本発明の第1である硬化性質整化複合材料の特 長をまとめると、まず第1にキャスティング法に よる成績性に殴れている点である。例えばポリ(2 ,6- ジメチル-1,4 - フェニレンエーテル) など の適格伝へ用いられているポリフェニアンゴーデ **かでは、暗燥成骸性がほとんど煎いために、トリ** ルシアヌレートと配合しても表面の平滑な複合は 料を得ることはできない。これに対し本発明に用 いられるアリル基および/またはプロパルギル基 で開発されたポリフェニレンエーテルでは、それ 自体の成骸性が極めて優れているために表面性に 優れた複合材料を得ることができた。しかも表面 のべたつきが無く取り扱い性にも優れていた。次 **ル化することなく翌日にて3ヶ月四保存可能であ** った。第3の特及は、ガラス転移盟度が低く境動 に第2の特長は貯蔵安定性に優れる点であり、ゲ アリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリ 性に優れるため、態成形が行いやすい点にある。

はトリアリルシアヌレートが可塑剤としての効果 を発揮するためである。

**留甲枚の場合と比較すると、軽燃性が寄しく低下** 本発明の第2である優化艦艦化複合材料の特長 をまとめると、まず第1はその殴れた飢燃性であ る。一般に前国と最材が複合化された系では、樹 する。しかしながら本弦略においては、質飲剤と を付与することに成功した。第2の特及は、その 優れた耐蒸品性である。トリアリルイソシアヌレ **ートおよびトリアリルシアヌレートを含まないポ** 他の物性を全く低下させることなく優れた離燃低 数域防閉の組み合わせを吸遊化することにより、

第3の特長は、ポリフェニレンエーテルの優れ た禁瑁特性(低禁霜率、低誘電正接)が倒なわれ 発用の複合材料は同じ処理を施しても彫刻は小さ く、外肢の変化も認められなかった。

動画し、外観の変化がはなはだしいのに対し、本

リフェニレンエーテルのみの硬化艦燃化複合材料 が、トリクロロエチレン中での救務により若しく

ていないことである。

これはトリアリルイソシアヌレートおよび/また

### 特間平2-233758 (19)

にも優れていた。 殴れていることが挙げられる。ハンダ避然試験に おいては、 260℃のハンダ格の上で 120秒間加熱 また第4の特長として、ハンダ耐熱性、機構強 度、および寸法安定性(X´ーY並びに2方向)に

数の付加反応によって記こるため、ポリイミド街 フェニレンエーテル樹脂中のアリル基やプロパ ルギル型および、トリアリルイソシアヌレートお よびノまたはトリアリルシアヌレート中のアリル **扇り様に総合反応に起因する水、ガス等の副生物** が生成せず、均一でポイドのないフィルム、シー さらに本発用における硬化反応は、硬化性ポリ を扱けても何ら外限の変化は認められなかった。 ト、成形品が好られるという特徴も有する。

の材料として有利に使用できる。これら以外の用 るとしては、半導体対止材料、衡量放送用アンテ

ナ塩材、VLS1用粕鞣製、粒子レンジ用材料・

耐熱性接着腐容が挙げられる。

熱性、関傾強度、寸法安定性が挙げられる。これ は、上記本発明第2の硬化耐燃か複合材料の特長 がそのままあてはまる。すなわち、その特度の第 1は倒れた健燃性と耐薬品性であり、知2は優れ た欧田特性であり、第34均一でボイドのない成 形母が即られるという点であり、祭4にハンダ尉 風機に本発明の第3である樹臼体の特長として

以上述べてきた本発明の特長はいずれも、本発 明が低誘電率プリント基板材料として有利に使用 できることを示している。特に、成関性、成形性、 2.方向の寸法安定性に優れるので、フレキシブル 製板、射出成形による三次元プリント製板、片面 または両面開敷積踏板、多層基板用プリプレグ弩 らに加えて、本発明の積層体は金属箔との抜替性

加化成工案株式会社 野草株は 弁理士 特許出個人 化 單 人

|公報種別|| 特許法第17条の2の規定による補正の掲載 [部門区分] 第3部門第3区分

【発行日】 平成6年 (1994) 5月10日

[公開日] 平成2年 (1990) 9月17日 【年通号数】公開特許公報2-2338 [公開番号] 特開平2-233758

[出願番号] 特願平1-53939

[国際特許分類第5版]

COBL 71/12 LON 9167-4J

**小煎套吊簪 (mm)** 

平成5年7月20日 Œ. 魁

特許庁長官 森生

1. 毎件の投示

平成1年特許職第53939号 維然化復合材料 3. 補正をする者 2. 発明の名称

毎年との関係 特許出願人 大阪府大阪市北区登島終1丁目2番6年 (003) 地 化 成 工 業 体 式 会 社

R 15 03-3297-3607 FAX 03-3297-3608 東京都中央区新第1丁目3番9号 1 #≟ 郵便器号104 ίι. **♦**€ マイピル3階 代表者 4. 产品

1000 井畑士 (7549) 野 崎 2. 稿用の対象

**思苔物の「物学部状の意阻」 なよび** 「発明の詳細な説明」の概

- (1) 体許院水の範囲を別紙の通り補正する。
- (1) 同類7頁下から3行にある「本発明は、」と 「難然化復合材料」の間に「数」を挿入する。
  - (1) 阿第12耳第3行にある「Q ( H) 2 」を
- 「Q—←H)。」と補圧する。
- (4) 回第22頁第6行にある「母らえる」を「母られ
  - る」と補正する。
- (5) 同類71頁下から13行にある「NaSb,0,・」
  - を「NaSbo<sub>3</sub>・」と歯圧する。
- (6) 間第37貫下から第14行にある「難燃性協合材料」 を「糜然化複合材料」と補正する。
  - (1) 国第28頁第3行にある「(1)~(4)」を「(1)
    - (1) 同第19頁第3行にある「と(1) 成分の配合割合 ~(d) 」と楠正する。
- (4) 同第19頁第7行にある「付与されず」を「改善 や、甚村」を煎除する。
- (18) 岡麻19頁第10行にある「復合する」を「複合 化する」と楠正する。 されず」と補正する。

1

(11) 同年19回年12行にある「(1)~(1) 」を

(11) 同野11月第15行にある「盤烙性復合材料」を 「 (i)~(i) 」と指足する。

「難然化饭合材料」と補正する。

[13] 同類31質類5行にある「および」と「アンチ モン系」の間に「(4)」を挿入する。

(11) 固算11頁第9行にある「確然化複合材料」を (13) 阿第311頁第12行にある「向」と「樹脂成分」 「硬化糖烷化镍合材料」と相近する。

(16) 同第41頁第11行にある「硬化核の」を預除す の間に「の」を挿入する。

(11) 阿第44頁第11行にある「敵しく」を「脊しく」 (11) 同節(11頁節11行~節11行にある「離故化妆合 材料」を「硬化難做化複合材料」と輸正する。

(14) 四班(6回班2行にある「第2」を「第1」と (19) 同類(5頁類)(行にある「限化盤数化複合体」 冬「硬化雞燃化设合材料」と補正する。

(31) 回歩(1)頁第1行にある「戦略成形として」を 「笹原成形して」と植正する。

(日本精鉱制製PATOX-M) 4.18」を博入 (21) 同第50頁第10行にある「(超硝子酸数AFR 1011)」と「を」の間に「11.18、Sbg01

[23] 同第57頁下から9行にある「 6.1~6.5ppm] を「 6.0~6.20pa」と矯正する。 (34) 西第59頁第11行にある「乾燥させた」を「真 空乾燥させた」と補正する。

(25) 同第12頁第7 行にある「難故化複合材料」を 「硬化離燃化複合材料」と補正する。

(36) 同第63頁の表 - 1中の間換點の機に4箇所あ る「プロパギル」を全て「プロパルギル」と補正

(31) 同類(5頁の数 - 3の数上側に2か所ある「額 豚原計数」を「痰豚脂保数」と格正する。

(28) 同類6(国第1行にある「硬化性」を削除する。 (11) 同第41頁第15行にある「硬化騒燃か複合材料」 を「硬化離燃化妆合材料」と核正する。 以上

か2~40質量部、 (c)成分が1~50宜量部、 (d) 収分か 0.1~20気質倒であることを特徴とする組 燃化复合材料。

> 1) 硬化性質数化磁脂组成物と基材とから成る鏡紋 化複合材料であって、故<u>硬化性</u>難燃化樹脂組成物

「你野路女の範囲

[異]

[式中、mは1または2の整数であり、1′は一 Q'-+ J'-HJ ¦ I

であり、R, ~R, の少なくとも1つは水栗以外 (ここで、R)・R;・R; およびR, は各々独 立に水衆原子、アリル萬またはプロパルギル蕃 CH, R

**ル語の平均質徴帯が 4.1モル%以上 101モル%以** 

下である硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂、

アリル番および/または プロパルギル苺の全モル数

(1)下記一般式(1)から実質的に構成される硬 化性ポリフェニレンエーテル樹脂であって、次式 で定義されるアリル甚および/またはプロパルギ

値であり、mが1のときの、は水素原子を扱わし、 で表わされる単位を合むポリフェニレンエーテル mが2のときり、は一分子中に2個のフェノール 性水酸器を持ち、フェノール性水酸器のオルト位 およびパラ位に置合不否性な假拠基を育する2官 であり、かつ $R_1 \sim R_4$  は何ーでも異なっていて 餡性フェノール化合物の段器Qおよび/または、

(1) トリアリルイソシアヌレートおよび/また

フェニル苔の全モル散

ェニルエーテル、および(4) アンチモン発離地助 **時を含有しており、(1) と (1) との和 101覧最高** を基準として (1)成分が91~(1)取员部、 (4) 成分

はトリアリルシアヌレート、(6) デカプロモジフ

ナリル器および/またはプロパルギル路で関換さ れたQを安わし、Q′と結合した2つのポリフェ ニシンエーテル値は同じでも異なっていてもよ 1) 難燃化樹脂粗成物硬化体<u>と悪</u>材とから成る硬化 難燃化複合材料であって、製雑燃化樹脂組成物硬 化体が、 (1)クロロボルム評価出転ボリフェニレ ンエーテル樹脂とクロロホルム抽出性ポリフェニ **系盤盤助剤を合有しており、かつ (iii) 熱分解が** スクロマトグラフィーによる分析で、①2・メ @2.1-9x+127x/-12. @1.1.1-10x+12 トおよび/またはトリアリルシアヌレートが熱分 テカブロモジフェニルエーテルおよびアンチモン チルフェノール、@1.1・ジメチルフェノール、 フェノール、および回トリアリルイソシアヌレー 蘇虫疫動とした虫疫し、からにたら(の)・⑥の ピー レンエーテル樹脂組成的とからなり、かつ (ii) ク面積比が次の不等式を満たし、

(1) + (2) + (3) + (4)

1. 0.5 ×

(ここで(1), (2), (3), (4) および (5) はそれぞれ熱分解成分母,母,母,母およ び⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのピー

かつ(い)放硬化館燃化设合材料をクロロホルム により13℃で13時間処理することによって得られ るクロロホルム拉出性ポリフェニレンエーテル船 脂粗成物の最が質異婚化樹脂組成物硬化体を基準 ル樹脂組成物が次の一般式(目)で扱わされる単 またはトリアリルシアメレートを合むことを特徴 として! 11質量%以上10質量%以下であり、から (1) 数クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーデ 位および、トリアリルイソシアヌレートおよび/ 七十乙硬化维燃化设合材料。 ク面積を表わす。〕

(11)

(ここで、R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は各々独 立に水紫原子、アリル基またはプロパルギル基で あり、R1 -R1 の少なくとも1つは水素以外で あり、かつR<sub>1</sub>~R<sub>1</sub> は同一でも異なっていても

1) 難然化樹脂組成物硬化体と番材とが複合された 硬化離婚化複合材料と金属箱とから成る健帰体で ロホルム非抽出性ポリフェニレンエーデル機能と クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル勧請 しており、かつ (111)熱分解ガスクロマトグラ あって、貧盛微化機脂組成物硬化体が、 (i)クロ 粗成物とから成り、かつ(jij) デカプロモジフェ ニルエーテルおよびアンチモン系雕썳助剤を含有 ②2.6-ジメチルフェノール、③2.4-ジメチルフェ ノール、GLにトリメチルフェノール、および **のトリナリルインシアヌレートおよび/またはト** フォーによる分析で、O2・メチルフェノール、

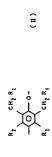
100 \$ 41

(ここで (1), (2), (3), (4) および [5] はそれぞれ熱分解成分①、②、③、④およ び色に起因する熱分解ガスクロマトグラムのピー ク面徴を救わす。〕

かつ (い)数数層体をクロロホルムにより31℃で12 時間処理することによって得られるクロロホルム 抽出性ポリフェニレンエーテル供臨結成他の気が 技院城化胡脂组成物硬化体を基础として0.01或量 %以上10重量%以下であり、かつ (\*)数クロロホ ルム抽出性ポリフェニレンエーテル抽脂粗成物が 次の一般式(Ⅱ)で数わされる単位および、トリ **フリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリ** ルシアタレートを含むことを特徴とする研局体。

-3-

: • •.



 $\{C,C,C,R_1,R_2,R_3$  および $R_1$  は各々独立に木素原子、アリル器またはプロパルギル器であり、 $R_1 \sim R_1$  の少なくとも1つは木葉以外であり、かっ $R_1 \sim R_1$  は同一でも異なっていてもよい。) J

-4-